

003959620

WPI Acc No: 1984-105164/ 198417

Antistatic treatment for thermoplastic polymers - involves using fluorine-contg. benzimidazolium salts to improve properties in low humidity air

Patent Assignee: VASILENOK YU I (VASI-I)

Inventor: LAGUNOVA V N; POZHARSKII A F; VASILENOK Y U I

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 749084	A	19831215	SU 2715796	A	19790109	198417 B

Priority Applications (No Type Date): SU 2715796 A 19790109

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
SU 749084	A		6		

Abstract (Basic): SU 749084 A

The salts have general formula (I) (where R1 is F-contg. gp. CH₂.CH₂.O.CO.(CF₂)_n.CF₃ (where n= 0-11), (II) (III) (IV) (if R2 is H or 1-2C alkyl), CH₂CH₂OH or 1-4C alkyl, R2 is H, 1-2C alkyl or F-contg. gp. (V) (if R1 is CH₂CH₂OH or 1-4C alkyl); A is Cl for I, NO₃ (CH₃)₂PO₄, CH₃SO₄, ClO₄, C₆H₅SO₃, CH₃.SO₃, CH₃.C₆H₄.SO₃ or acyl radical -O.CO(CH₂)_mCH₃ (where m= 0-15) (if the cation contains F-contg. gps.) or the F-contg. gps.) or the F-contg. gps. or O.c0.(CF₂)_p.CF₃ (where p= 0-11)).

As previously, the method involves applying a benzimidazolium deriv. to the surface or into the bulk of the thermoplastic material. The proposed method is esp. suitable in air of relative humidity 20-40%.

(6pp Dwg.No.0/0)



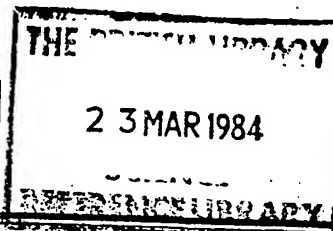
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 749084 A

3(5) C.09 K 3/16; C 08 K 5/34

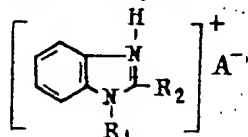
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

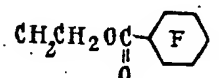
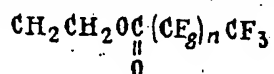


- (21) 2715796/23-05
(22) 09.01.79
(46) 15.12.83. Бюл. № 46
(72) Ю.И.Василенок, В.Н.Лагунова,
А.Ф.Пожарский, О.М.Багрова
и Г.Г.Юрчук
(53) 678.073.04(088.8)
(56) 1. Авторское свидетельство СССР
№ 406850, кл. C 09 K 3/16, 15.11.72.
2. Авторское свидетельство СССР
№ 336336, кл. C 09 K 3/16, 1970
(прототип).
3. Справочник по пластическим
массам. М., "Химия", 1969, т. 2,
с. 445.

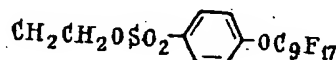
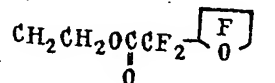
(54)(57) СПОСОБ АНТИСТАТИЧЕСКОЙ ОБ-
РАБОТКИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ
путем нанесения на поверхность или
введения в массу производных бензи-
мидазолина, отличающийся тем, что, с целью улучшения антиста-
тических свойств при относительной
влажности воздуха 20-40%, в качест-
ве производных бензимидазолина при-
меняют фторсодержащие соли бензими-
дазолия общей формулы



где R_1 - фторсодержащие группы фор-
мул

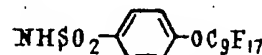


где $n = 0-11$



при R_2 - водород или C_1 - C_2 -
-алкил, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ или
 C_1 - C_4 -алкил,

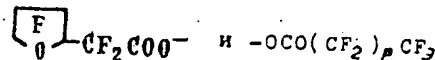
R_2 - водород, C_1 - C_2 -алкил или
фторсодержащая группа форму-
лы



при R_1 - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ или
 C_1 - C_4 -алкил;

A - Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-$,
 CH_3SO_3^- , ClO_4^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$,
 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ или ацильный ра-
дикал $-\text{OCO}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$

где $m = 0-15$, когда в катионе при-
сутствуют фторсодержащие
группы, или фторсодержащие
группы



где $p = 0-11$.

60
SU
(11)
749084
A

Изобретение относится к способу уменьшения электризации термопластичных полимеров путем нанесения на них или введения в массу бензимидазольных соединений.

Известен способ деэлектризации термопластичных полимеров, например полиолефинов, полиметилметакрилата и других, путем нанесения на поверхность раствора концентрации 0,5 - 3,0 мас.% или введения в массу 0,5-6,0 мас.% не содержащих фтора иминобензимидазольных или солей иминобензимидазольной [1].

Удельное поверхностное сопротивление (ρ_s) полимеров согласно известному способу при относительной влажности 65±6% составляет $1,7 \cdot 10^9$ - $21,0 \cdot 10^{10}$ Ом (при введении в массу) или $6,0 \cdot 10^7$ - $3,1 \cdot 10^{10}$ Ом (при поверхностном нанесении).

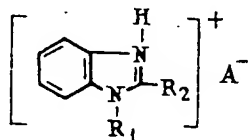
Однако при низкой (20-40%) относительной влажности воздуха, которая характерна для закрытых помещений в отапливаемый период, антистатические свойства полимеров резко ухудшаются.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому способу является способ, согласно которому в качестве антистатика, наносимого на поверхность или вводимого внутрь, применяют не содержащие фтора соли бензимидазольных и неорганических или органических кислот, например бромистый 1-β-оксизтил-2-тридецил-3-н-бутилбензимидазольный и т.д. ρ_s полимеров согласно известному способу составляет $3,6 \cdot 10^{10}$ - $8,2 \cdot 10^{11}$ Ом (при введении в массу) при относительной влажности 65% и температуре 20°C и $1,4 \cdot 10^{11}$ - $7,4 \cdot 10^{11}$ Ом при поверхностном нанесении [2].

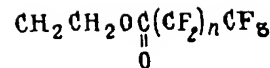
Однако антистатические свойства полимера при относительной влажности воздуха 20-40% резко ухудшаются (см. ниже контрольные примеры).

Целью изобретения является улучшение антистатических свойств термопластичных полимеров или относительной влажности воздуха 20-40%.

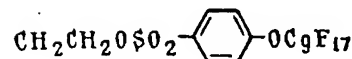
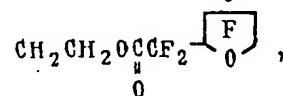
Цель достигается тем, что при осуществлении способа антистатической обработки термопластичных полимеров в качестве производных бензимидазолия применяют фторсодержащие соли бензимидазолия общей формулы



где R_1 - фторсодержащие группы формул

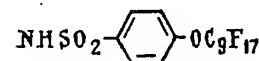


где $n = 0-11$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{F})$



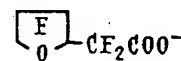
при R_2 - водород или C_1 - C_2 -алкил, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ или C_1 - C_4 -алкил,

R_2 - водород, C_1 - C_7 -алкил или фторсодержащая группа формулы



при R_1 - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ или C_1 - C_4 -алкил,

A^- - Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-$, CH_3SO_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ или ацил - $\text{OCO}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$, где $m = 0-15$, когда в катионе присутствуют фторсодержащие группы, или фторсодержащие группы



и $\text{OCO}(\text{CF}_2)_p\text{CF}_3$ где $p = 0-11$.

При поверхностном нанесении 0,2-4,0%-ных растворов фторсодержащих солей бензимидазолия на полимеры удельное поверхностное электрическое сопротивление (ρ_s) образцов составляет $1,0 \cdot 10^9$ - $8,0 \cdot 10^{11}$ и $4,0 \cdot 10^9$ - $3,0 \cdot 10^{11}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности воздуха 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$.

Образцы полимеров при введении в массу 1-4 мас.% фторсодержащих солей бензимидазолия по предлагаемому способу имеют ρ_s $1,0 \cdot 10^{10}$ - $8,0 \cdot 10^{10}$ и $3,4 \cdot 10^9$ - $2,3 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности воздуха 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$. предел текучести при растяжении (G_T) 105-237 кгс/см², разрушающее напряжение при растяжении (G_R) 115-128 кгс/см² и относительное удлинение при разрыве (E) 250-600%.

Полимерные образцы, полученные по предлагаемому способу, обладают повышенной водостойкостью антистатического покрытия и лучшими антистатическими свойствами по сравнению с прототипом (см. контрольные примеры 22-31 и 37-39) и с образцами полимеров, обработанных широко

используемыми промышленными анти-
статиками типа алкамонов ($\rho_s \approx 3,3$
 10^{12} Ом при внутреннем введении) [3].

Одновременно можно применять
целевые добавки - красители, ста-
билизаторы, пластификаторы и др.
Антистатики можно вводить в расплав
полимеров обычными способами: на
вальцах, в пластосмесителе тяжело-
го типа или в экструдере.

Пример 1. Диски диаметром
50 мм и толщиной 1 мм или полиме-
тилметакрилата (ПММА) погружают на
20 с в 0,2%-ный раствор гидрохлори-
да N-β-(перфторноненилоксифенил-
сульфонил)оксизтилбензимидазолия
в этиловом спирте и затем сушат
при комнатной температуре в верти-
кальном положении в течение 2 ч
 ρ_s обработанных таким способом
образцов составляет $8,0 \cdot 10^{11}$ и
 $3,0 \cdot 10^{11}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответствен-
но относительной влажности 20 ± 5 и
 $40 \pm 5\%$.

Пример 2. Диски диамет-
ром 50 мм и толщиной 1 мм из поли-
этилена низкой плотности (ПЭНП)
обрабатывают, как в примере 1, но
при концентрации антистатика 2,0%.
 ρ_s обработанных таким способом
образцов составляет $1,7 \cdot 10^{10}$ и
 $5,9 \cdot 10^9$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответст-

венно относительной влажности 20 ± 5
и $40 \pm 5\%$.

Пример 3. Диски диаметром
50 мм и толщиной 1 мм из полипропиле-
на (ПП) обрабатывают, как в приме-
ре 2. ρ_s обработанных таким способом
образцов составляет $1,0 \cdot 10^{11}$ и
 $3,7 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответст-
венно относительной влажности 20 ± 5
и $40 \pm 5\%$.

Пример 4. Диски диаметром
50 мм и толщиной 1 мм из блочного
полистирола (ПСБ) обрабатывают, как
в примере 2. ρ_s обработанных таким
образом образцов составляет $3,7 \cdot 10^{10}$
и $1,0 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответст-
венно относительной влажности 20 ± 5
и $40 \pm 5\%$.

Пример 5. Диски диаметром
50 мм и толщиной 1 мм из полиметил-
метакрилата (ПММА) обрабатывают,
как в примере 2. ρ_s обработанных таким
способом образцов составляет
 $9,0 \cdot 10^9$ и $3,0 \cdot 10^9$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$
и соответственно относительной влаж-
ности 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$.

Примеры 6-21. Опыты про-
водят в условиях примера 1, но при-
меняют различные полимеры, антиста-
тики и варьируют их содержание.
Результаты приведены в таблице.

Номер приме- ра	Полимер	Антистатик	Концентрация раствора ан- тистатика, %	ρ_s , Ом, при относитель- ной влажности, %	
				20±5	40±5
6	ПЭНП	Гидрохлорид 1- -этил-2-(п-пер- фторноненилокси- бензолсульфамидо- -бензимидазолия	4,0	$9,3 \cdot 10^{10}$	$4,0 \cdot 10^{10}$
7	ПСБ	Бромид 1-β-(пер- фторацетилокси)- -этил-2-этилбен- -зимидазолия	2,0	$4,0 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{10}$
8	ПММА	Йодид 1-β-(пер- фторвалерилокси)- -этил-2-метилбензи- -мидазолия	2,0	$7,1 \cdot 10^{10}$	$2,0 \cdot 10^{10}$
9	ПЭНП	Нитрат 1-β-(перфтор- лаурилокси-этил-2- -этилбензимидазолия	2,0	$8,0 \cdot 10^9$	$3,1 \cdot 10^9$
10	ПП	Диметафосфат 1-(β- -перфторгексагидро- бензилэтил)-бензими- дазолия	2,0	$5,0 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^{10}$

Продолжение таблицы

Номер приме- ра	Полимер	Антистатик	Концентрация раствора, ан- тистатика, %	ρ_s , Ом, при относитель- ной влажности, %	
				20±5	40±5
11	ПММА	Метасульфат 1-(β- -перфтортетрагидро- фурил)-дифторацет- оксизтил)-бензимида- золия	1,0	$8,2 \cdot 10^{10}$	$3,0 \cdot 10^{10}$
12	ПСВ	Перхлорат 1-метил-2- -(η-перфторноненил- оксибензолсульфамидо)- бензимидазолия	4,0	$6,0 \cdot 10^{10}$	$2,4 \cdot 10^{10}$
13	ПСВ	Бензолсульфонат 1- -β-перфторвалерил- окси)-этилбензимидазо- лия	2,0	$3,0 \cdot 10^{10}$	$9,0 \cdot 10^9$
14	ПСВ	-Толуолсульфонат 1-β-(перфторлаурил- окси)-этилбензими- дазолия	2,0	$1,0 \cdot 10^{10}$	$3,4 \cdot 10^9$
15	ПММА	Ацетат 1-β-(перфтор- гексагидробензоил- этил)-бензимидазо- лия	2,0	$7,0 \cdot 10^9$	$2,3 \cdot 10^9$
16	ПММА	Валерат 1-(β-перфтор- гексагидробензоил- этил)-бензимидазолия	2,0	$1,4 \cdot 10^{10}$	$4,8 \cdot 10^9$
17	ПММА	Стеарат 1-(β-перфтор- тетрагидрофурил-κ- -дифторацетоксиэти- лат)-бензимидазолия	2,0	$5,0 \cdot 10^{10}$	$2,0 \cdot 10^{10}$
18	ПЭНП	Перфтортетрагидро- фурил-κ-дифторацетат- -1-бутилбензимидазо- лия	1,0	$1,0 \cdot 10^{11}$	$2,4 \cdot 10^{11}$
19	ПЭНП	Перфторацетат 1-оксизтилбен- зимидазолия	2,0	$4,0 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^9$
20	ПЭНП	Перфторвалерат 1-оксизтилбен- зимидазолия	2,0	$2,5 \cdot 10^9$	$9,0 \cdot 10^8$
21	ПЭНП	Перфторлаурат 1-бутилбензимида- золия	2,0	$1,0 \cdot 10^9$	$4,0 \cdot 10^8$
22	ПЭНП	Бромид 1β-окси- этил-2-тридецил- 2-н-бутилбензими- дазолия	0,2	$1,0 \cdot 10^{15}$	$1,0 \cdot 10^{14}$
23	ПЭНП	То же	1,0	$8,7 \cdot 10^{13}$	$9,0 \cdot 10^{12}$

Продолжение таблицы

Номер приме- ра	Полимер	Антистатик	Концентрация раствора, ан- тистатика, %	$\rho_{50\text{М}}$, при относитель- ной влажности, %	
				20±5	40±5
24	ПЭНП	- "	2,0	$3,5 \cdot 10^{13}$	$4,0 \cdot 10^{12}$
25	ПЭНП	- "	4,0	$1,0 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^{12}$
26	ПММА	Бромид 1-β-окси- этил-2-нонил-3- -карбометоксима- тилбензимидазолия	2,0	$5,0 \cdot 10^{13}$	$4,4 \cdot 10^{12}$
27	ПСБ	Бромид 1-этил-2- -амино-3-нонилбен- зимидазолия	3,0	$2,0 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{12}$
28	ПСБ	Адипат 2-имино-1- -нонил-3-β-окси- этилбензимидазо- лия	2,0	$6,0 \cdot 10^{13}$	$5,0 \cdot 10^{12}$
29	ПСБ	Бромид 1-нонил-2- -бензилимин-3-н- -бутилбензимидазо- лия	2,0	$8,0 \cdot 10^{13}$	$7,0 \cdot 10^{12}$
30	ПЭНП	Алмамон ОС-2 (смесь бензолсульфонатов метилдиэтиламино- метильных производ- ных диэтиленгликоле- вых эфиров высших жирных спиртов)	2,0	$6,0 \cdot 10^{13}$	$2,0 \cdot 10^{12}$
31	ПММА	Алкамон Н (четвер- тичная аммониевая соль диэтиламино- метильных производ- ных диэтиленглико- левых эфиров насы- щенных и ненасыщен- ных высших жирных спиртов с метилбен- зосульфоноватом	2,0	$8,0 \cdot 10^{13}$	$3,0 \cdot 10^{12}$

П р и м е р ы 22-31 (контроль-
ные).

Опыты проводят в условиях приме-
ра 1, но используют различные поли-
меры, антистатик и варьируют их
содержание.

П р и м е р 32. Полиэтилен низ-
кой плотности смешивают с 4,0 мас.%
гидрохлорида N-β-(4-перфторноненил-
оксифенилсульфонил)-оксиэтилбензими-
дазолия на вальцах при 135±5°C в те-
чение 7 мин. Полученные образцы об-
ладают ρ_{50} $8,0 \cdot 10^{10}$ и $2,3 \cdot 10^{10}$ Ом при
20±3°C и соответственно относитель-
ной влажности 20±5 и 40±5% и имеют

G_T 110 кгс/см², G_P 125 кгс/см² и
E 500%.

П р и м е р 33. Полиэтилен низ-
кой плотности смешивают с 1,0 мас.%
нитрата 1-β-(перфторлаурилокси)-
этил-2-этилбензимидазолия на валь-
цах при 135±5°C в течение 7 мин.
Полученные образцы обладают ρ_{50} $6,0 \cdot 10^{10}$ и $1,5 \cdot 10^{10}$ Ом при 20±3°C и соот-
ветственно относительной влажности
20±5% и 40±5% и имеют G_T 115 кгс/см²
 G_P 127 кгс/см² и E 550%.

П р и м е р 34. Полиэтилен низ-
кой плотности смешивают с 4 мас.%
перфторлаурата 1-бутилбензимидазолия

на вальцах при $135 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают $\rho_s 1,0 \cdot 10^{10}$ и $3,4 \cdot 10^9$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$ и имеют $G_T 105$ кгс/см², $G_p 115$ кгс/см² и $\epsilon 520\%$.

Пример 35. Полиэтилен низкой плотности смешивают с 1 мас. % перфторлаурата 1-бутилбензимидазолия на вальцах при $135 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают $\rho_s 5,0 \cdot 10^{10}$ и $1,8 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$ и имеют $G_T 112$ кгс/см², $G_p 123$ кгс/см² и $\epsilon 600\%$.

Пример 36. Полиэтилен высокой плотности смешивают с 4,0 мас. % стеарата 1-(β -перфтортетрагидрофурил- α -дифторацетоксиэтил)-бензимидазолия на вальцах при $155 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают $\rho_s 5,0 \cdot 10^{10}$ и $2,2 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$ и имеют $G_T 237$ кгс/см², $G_p 128$ кгс/см² и $\epsilon 250\%$.

Пример 37 (контрольный). Полиэтилен низкой плотности смешивают с 4 мас. % бромиды 1- β -оксиэтил-2-нонил-3-карбометоксиметилбензимидазолия на вальцах при $135 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают $\rho_s 6,0 \cdot 10^{13}$ и $7,0 \cdot 10^{12}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$ и

имеют $G_T 114$ кгс/см², $G_p 125$ кгс/см² и $\epsilon 530\%$.

Пример 38 (контрольный). Полиэтилен низкой плотности смешивают с 1,0 мас. % бромиды 1-этил-2-амино-3-нонилбензимидазолия на вальцах при $135 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают $\rho_s 3,0 \cdot 10^{13}$ и $5,8 \cdot 10^{12}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$ и имеют $G_T 116$ кгс/см², $G_p 125$ кгс/см² и $\epsilon 500\%$.

Пример 39 (контрольный). Полиэтилен высокой плотности смешивают с 4,0 мас. % бромиды 1- β -оксиэтил-2-тридецил-3-н-бутилбензимидазолия на вальцах при $155 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают $\rho_s 8,0 \cdot 10^{13}$ и $5,0 \cdot 10^{12}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$ и имеют $G_T 220$ кгс/см², $G_p 135$ кгс/см² и $\epsilon 230\%$.

Применение предлагаемого способа позволяет улучшить антистатические свойства термопластичных полимеров при низкой относительной влажности воздуха. Такой способ может найти применение для уменьшения электризации пластмассовых деталей измерительных приборов, радиотехнической аппаратуры, оптических деталей из органического стекла и других, эксплуатируемых в закрытых помещениях в условиях пониженной относительной влажности воздуха. Это повысит точность измерений и надежность приборов.

Составитель В. Балгин

Редактор З. Бородинка Техред М. Тепер Корректор И. Эрдейи

Заказ 10696/6

Тираж 639

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4